

Braunschweigische  
Wissenschaftliche Gesellschaft

# Jahrbuch 2018

Sonderdruck  
Seiten 123–133



J. CRAMER Verlag • Braunschweig  
2019

## Über Frustration zu Neuem\*

F. JOCHEN LITTERST

Institut für Physik der Kondensierten Materie, TU Braunschweig und  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro  
Mendelssohnstraße 3, DE-38106 Braunschweig, E-Mail: j.litterst@tu-braunschweig.de

Frustration ist eine Lebenserfahrung, der wohl niemand entgehen kann. Dies gilt umso mehr für experimentell arbeitende Naturwissenschaftler in ihrer Tätigkeit, die ein gesundes Maß an Frustrationsresistenz (oder Sturheit) abverlangt.

Frustrationssituationen ergeben sich typischerweise dann, wenn es zu Widersprüchen zwischen einer Erwartungshaltung und deren realen Erfüllbarkeit kommt. Diese können z.B. in Behinderungen im persönlichen Bereich oder dem Fehlen nötiger materieller Mittel begründet sein, die hindern ein gesetztes Ziel zu erreichen. Fehlen alternativ realisierbare Lösungsmöglichkeiten, kann daraus Stagnation, ein Erstarren in einem gerade zufällig erreichten Zustand entstehen. Bieten sich andererseits viele gleichwertige Lösungswege an, steht die Entscheidung für einen dieser Wege an, was auch schwierig werden kann verbunden mit Hin- und Herschwanken zwischen allen offenen Möglichkeiten. Im praktischen Leben kann dies ins Chaos führen. Analoge Effekte sind aber auch in Physik und Chemie gut bekannt und werden seit Jahrzehnten studiert. Einige dieser Aspekte sollen hier skizziert werden, zunächst am Beispiel struktureller Frustration.

Während Atome und Moleküle in Gasen und Flüssigkeiten durch thermische Anregung ständig ihre Positionen zueinander verändern, sind sie in einem Kristall regelmäßig auf Gittern angeordnet; die Abstände untereinander und die Symmetrien werden durch chemische Bindungskräfte vorgegeben. Die Übergänge zwischen den Aggregatzuständen, von gasförmig zu flüssig und zum festen Zustand geschehen als wohldefinierte Phasenübergänge bei den Siede- und Schmelztemperaturen. Werden Atome und Moleküle einer Flüssigkeit oder eines Gases allerdings rasch abgekühlt, so kann es geschehen, dass sie sich nicht rasch genug auf einem regelmäßigen Gitter anordnen können und es entsteht ein *nichtkristalliner Festkörper* (z.B. ein Glas) mit komplexen lokalen Strukturen. Die übliche Ordnung des Gitters bei hohen Temperaturen wird unterdrückt. Diese so genannte geometrische Frustration kann

---

\* Der Vortrag wurde am 01.06.2018 in der Klasse für Mathematik und Naturwissenschaften der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten.

auch auf regulären Gittern entstehen, insbesondere wenn Unordnung in der chemischen Zusammensetzung (z.B. in Legierungen) oder Defekte vorliegen. Grund sind einander widersprechende Kräfte zwischen benachbarten Atomen, die unterschiedliche Anordnungen energetisch bevorzugen. Dies führt zu Abweichungen von den regulären atomaren Positionen mit einer Vielzahl möglicher Grundzustände bei tiefen Temperaturen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Typische Beispiele sind amorphe Materialien oder verdünnte Magnete.

Nicht alle Stoffe verfestigen bei Abkühlen zu tiefen Temperaturen. Es gibt einige seltene Ausnahmen wie die Heliumisotope  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$ , die auf Grund von Quanteneffekten selbst am absoluten Temperaturnullpunkt flüssig bleiben und daher *Quantenflüssigkeiten* genannt werden.

Im Folgenden werde ich mich Frustrationseffekten in Magnetmaterialien zuwenden. Der Begriff der *Frustration* im Magnetismus geht vor allem auf die Arbeiten von Gerard Toulouse zurück, der mit diesem Konzept die Eigenschaften von amorphen Legierungen und *Spingläsern* beschrieb [1,2].

Magnetismus ist seit dem Altertum bekannt. Der breite Einsatz magnetischer Materialien geschah allerdings erst seit Mitte des 19. Jahrhunderts nach Entdeckung des Zusammenhangs von elektrischen und magnetischen Phänomenen und schließlich im 20. Jahrhundert, als erkannt wurde, dass der Magnetismus von Materialien durch Ströme atomarer Elektronen und ihren quantenmechanischen Drehimpulsen, den *Spins* erzeugt wird. Daher können auch die geläufigen Arten des Magnetismus nur durch Quantenmechanik erklärt werden. Die Richtungen der von den Spins erzeugten atomaren magnetischen Momente fluktuieren bei hohen Temperaturen durch thermische Anregung sehr rasch; dies ist der paramagnetische Zustand. Allerdings wechselwirken die Spins mit denen benachbarter Atome, so dass bei sinkender Temperatur magnetische Ordnung auftritt analog dem Phasenübergang vom flüssigen Zustand zur festen kristallinen Struktur. Magnetische Ordnung bedeutet eine einheitliche Ausrichtung der magnetischen Momente, in den einfachsten Fällen parallel oder entgegengesetzt zueinander (Abb.1). Im ersten Fall verstärken sich die magnetischen Momente durch die *ferromagnetische* Ordnung, im zweiten Fall kompensieren sie sich *antiferromagnetisch*. Die Phasenübergangstemperaturen, die Curie- bzw. die Néel-Temperatur ( $T_C$  bzw.  $T_N$ ), variieren je nach Stärke der Wechselwirkungsstärke der Spins und können bei sehr tiefen Temperaturen von einigen Kelvin bis zu mehr als 1000 Kelvin betragen. Die heute bekannten geordneten Spinstrukturen sind vielfältig und weichen oft stark von den klassischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen ab. Technisch besonders bedeutsam sind z.B. ferrimagnetische Materialien, bei denen die Momente unterschiedlicher Größe auf unterschiedlichen Gitterplätzen entgegengesetzt gerichtet koppeln.

Ähnlich wie bei den Bindungen der Atome im Kristallgitter kann es zwischen den magnetischen Kopplungen zu Widersprüchen und Konkurrenz kommen, z.B.

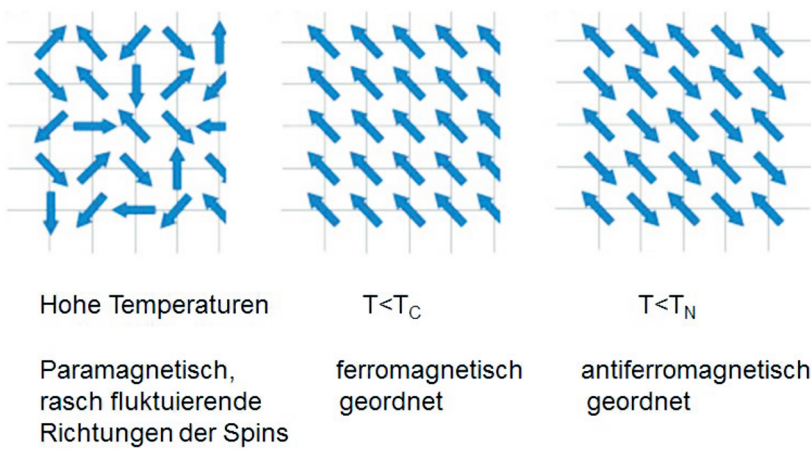


Abb. 1: Ausrichtung magnetischer Momente im ungeordneten paramagnetischen Zustand und in geordneten Ferromagneten und Antiferromagneten.

wenn für einige Nachbarspins eine ferromagnetische, für die anderen aber eine antiferromagnetische Kopplung energetisch günstiger ist. Dies ist eine typische Situation für geometrische Frustration, wie sie von Toulouse beschrieben wurde. Anstatt bei Abkühlung in einen geordneten Zustand bei einer definierten Curie- oder Néeltemperatur überzugehen, friert das Spinensemble bei tieferen Temperaturen über einen breiteren Temperaturbereich in einen Spinglaszustand ein, in dem als Kompromiss zwischen den konkurrierenden Wechselwirkungen die Spins in unterschiedliche Richtungen zeigen (Abb. 2). Man kennt eine ganze Reihe von Varianten dieser Spingläser je nach Art der beteiligten Atomsorten auf verschiedenen Kristallgittern und insbesondere in nichtkristallinen Festkörpern.

Eine andere Klasse von frustrierten Magneten, die in den letzten Jahren besondere Beachtung gefunden hat, sind *Spinflüssigkeiten* [3,4]. Dies sind keine Flüssigkeiten im klassischen Sinn, sondern Festkörper mit definierten Kristallstrukturen. Die Bezeichnung *Flüssigkeit* bezieht sich darauf, dass in diesen Materialien die Spins selbst noch im Grundzustand, der bei tiefsten Temperaturen eingenommen wird, rasch fluktuieren. Die magnetische Ordnung ist durch Frustration unterdrückt, das Einfrieren zum Spinglas wird durch Quantenanregungen verhindert. Das besondere an diesen Materialien ist, dass sie elektrische Isolatoren sind, d.h. die Freiheitsgrade der elektrischen Ladungen der Elektronen sind von denen der Spins entkoppelt, was zu neuen Quanteneffekten führt.

Betrachten wir zunächst ein einfaches Beispiel für *Spinfrustration*. Drei Spins (als Pfeile dargestellt) seien auf einem gleichseitigen Dreieck angeordnet (Abb. 3) und sollen jeweils paarweise antiferromagnetisch koppeln. Wie direkt zu sehen ist, geht

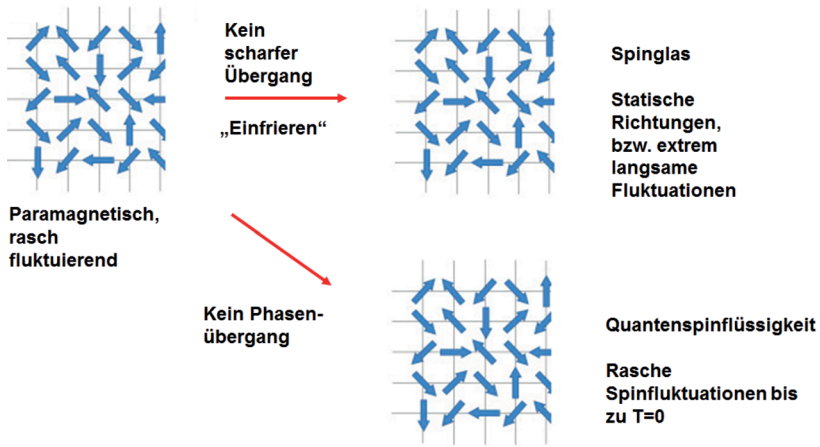


Abb. 2: Magnetische Grundzustände mit Frustration.

dies für jeweils zwei Spins, jedoch nicht für einen dritten, dort gibt es einen Widerspruch zwischen den Kopplungen zum ersten und zum zweiten Spin: Frustration!

1973 schlug P.W Anderson [5] vor, dass in einem ausgedehnten ebenen Dreiecksgitter, in dem die antiferromagnetische Ordnung unterdrückt ist, ein besonderer

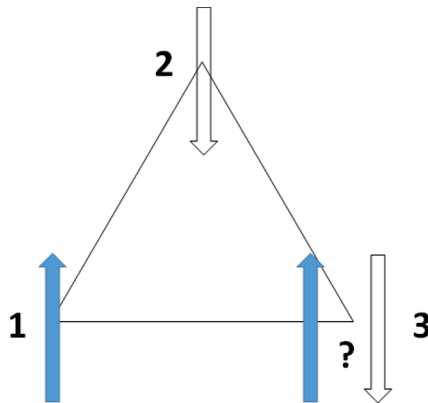


Abb. 3: Antiferromagnetische Kopplung dreier Spins ( $S=1/2$ ) auf einem Dreieck führt zu Frustration.

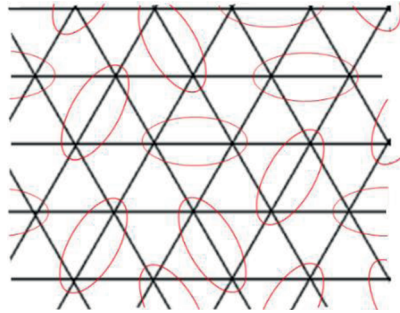


Abb. 4: Spinsingulets auf einem Dreiecksgitter.

Zustand gebildet werden könnte. In diesem koppeln jeweils zwei Spins mit Spinquantenzahl  $S=1/2$  und den Einstellungen Spin aufwärts und abwärts zu unmagnetischen Singulets, in denen sich die beiden Einstellungen kompensieren (in Abb. 4 durch Ovale dargestellt), wobei die Kopplungspartner der Spins laufend wechseln. Die Quantenmechanik würde erlauben, dass Spins bis zum absoluten Temperaturnullpunkt in diesem *Resonant Valence Bond* (RVB) Zustand fluktuieren (analog zu den resonanten Fluktuationen zwischen konjugierten Doppelbindungen in organischen Molekülen). Dies wäre ein mögliches Szenario für eine Quantenspinflüssigkeit.

Allerdings gibt es dazu auch einen alternativen energetischen Grundzustand: Drei klassische Spins könnten sich ins Zentrum eines Dreiecks (oder entgegengesetzt) orientieren (Abb. 5), d.h. die Richtungen sind jeweils um  $120^\circ$  gegeneinander gedreht. Erweitert man dieses Dreieck durch Anfügen weiterer Dreiecke zu einem

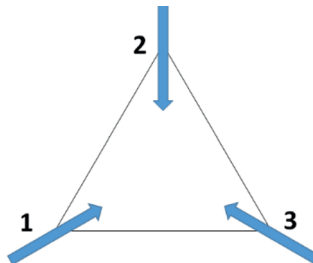


Abb. 5: Nicht frustrierte Anordnung von jeweils um  $120^\circ$  gegeneinander gedrehten klassischen Spins.

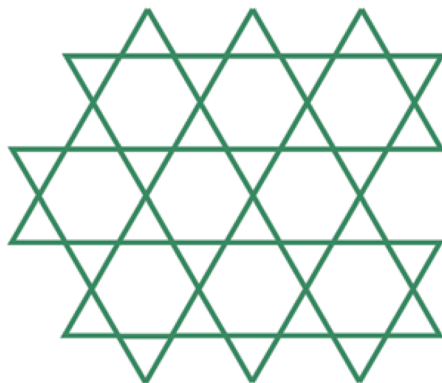


Abb. 6.: *Kagomé*-Gitter.

Gitter, zeigt sich, dass bei Fortsetzung der Strategie, die Pfeile um jeweils  $120^\circ$  zu drehen, deren Orientierung festgelegt ist. Dieser Zustand stellt eine spezielle anti-ferromagnetische Ordnung dar. Im Gegensatz zum RVB Zustand ist diese statisch.

Dies ist anders im *Kagomé*-Gitter (benannt nach einem japanischen Flechtmuster, Abb. 6). Im Gegensatz zum einfachen Dreiecksgitter erlaubt hier die Fortsetzung der Orientierungsstrategie aus dem ersten Dreieck in weiter entfernte Dreiecke eine Vielzahl möglicher Anordnungen. Der energetische Grundzustand eines derartigen Systems besteht aus dieser Vielzahl von Möglichkeiten, er ist „hochentartet“. Quantenmechanisch kann das System im RVB Modell selbst bei tiefsten Temperaturen zwischen all diesen Grundzuständen fluktuieren und es tritt keine magnetische Ordnung ein. Eine der vielen möglichen RVB Konfiguration für das *Kagomé*-Gitter ist in Abb. 7 dargestellt.

Das RVB Spinflüssigkeitskonzept gewann neue Aktualität als 1986 die ersten so genannten Hochtemperatursupraleiter entdeckt wurden [6]. Dies sind Kupratverbindungen mit ebenen, quadratischen Strukturen aus Sauerstoff und magnetischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, die einen Spin  $\frac{1}{2}$  tragen (siehe Abb. 8). Magnetische Ionen verhindern im Allgemeinen Supraleitung, so die Erfahrung aus herkömmlichen Supraleitern.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist die Mutterverbindung einer Reihe hochtemperatursupraleitender Materialien, die durch Dotierung der Mutterverbindung hergestellt werden können. Anderson zeigte, dass auch in einem quadratischen Gitter wie dem von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die Ausbildung eines RVB Zustands möglich ist, d.h. der Magnetismus könnte damit unterdrückt werden [7]. Allerdings wurde diese Vorhersage nicht bestätigt.

In der Folge konnte in der Tat eine Serie von Spinflüssigkeiten in ebenen *Kagomé*-Strukturen sowie in dreidimensionalen, tetraedrischen Anordnungen von  $\text{Cu}^{2+}$

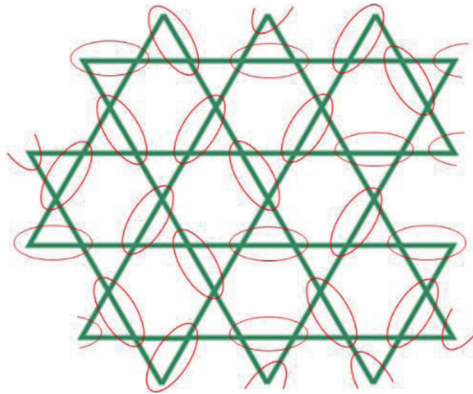


Abb. 7: Eine von vielen möglichen Anordnungen von Spinsingulets auf einem *Kagomé*-Gitter.

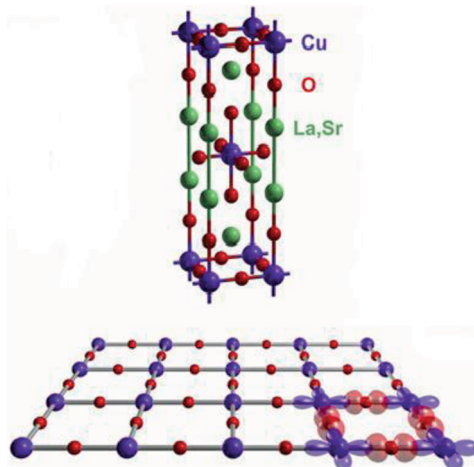


Abb. 8: Oben: Kristallstruktur des Kupratsupraleiters  $\text{La}(\text{Sr})\text{CuO}_4$ . Unten: Ausschnitt davon mit der typischen quadratischen Anordnung von Cu und O.

Verbindungen (z.B. Pyrochlorstrukturen) nachgewiesen werden (siehe dazu die Review von Yi Zhou, Kazushi Kanoda and Tai-Kai Ng [ 8 ]). All diese Materialien sind elektrisch isolierend, die magnetische Ordnung ist durch Frustration unterdrückt, sie besitzen im Allgemeinen niedere Dimensionalität und lokalisierte Spins  $S=1/2$ . Spinflüssigkeiten in quadratischen Spinanordnungen, wie von Anderson vorhergesagt, wurden allerdings nicht gefunden.



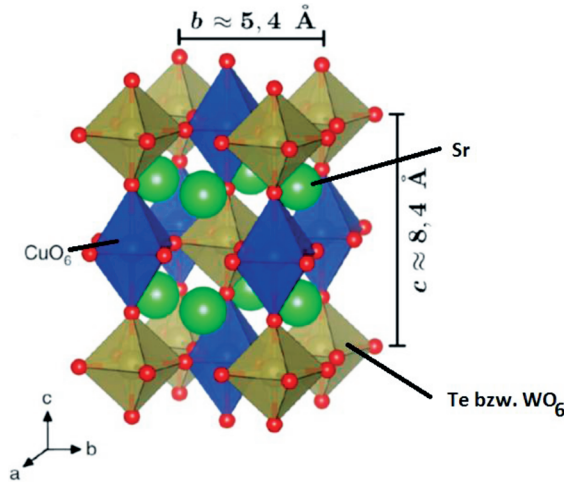


Abb. 9: Kristallstruktur des Doppelperowskits  $\text{Sr}_2\text{CuTe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  [9].

Dies gelang erstmals 2017 in einer Zusammenarbeit von Gruppen der Aalto University (Finnland), dem Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro (Brasilien), der University of Nagoya (Japan), dem Rutherford-Appleton Laboratory (UK), dem Paul Scherrer Institut (Schweiz) und der TU Braunschweig [9]<sup>1</sup>. Bei den studierten Materialien handelt es sich um so genannte Doppelperowskite. Dies sind Oxide, deren Kristallstruktur es erlaubt, die Kationenplätze mit einer sehr breiten Auswahl chemischer Elemente zu besetzen.

In dem hier speziell gewählten System  $\text{Sr}_2\text{CuTe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  ist  $\text{Cu}^{2+}$  das einzige magnetische Ion und bildet gemeinsam mit Sauerstoff ein den Kupraten ähnliches ebenes Quadratgitter aus (Abb. 9). Das Material ist elektrisch isolierend. Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Sr}_2\text{CuTeO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CuWO}_6$  waren bereits durch Magnetisierungsmessungen und Neutronenstreuung studiert worden [10,11]. Die Cu Spins beider Verbindungen ordnen bei 29 K bzw. 24 K antiferromagnetisch allerdings mit unterschiedlicher Ausrichtung der Spins zueinander. Die Ordnung in der Te Verbindung wird mit der üblichen antiferromagnetischen Néel Struktur beschrieben, bei der jeweils benachbarte Spins auf dem Quadratgitter entgegengesetzt gerichtet sind (Abb. 10, oben). In diesem Fall ist die antiferromagnetische Kopplung  $J_1$  zwischen nächsten Nachbarspins stärker als die ( $J_2$ ) zu den über-

<sup>1</sup> An dieser Stelle möchte ich unserer so breiten internationalen Kooperation für die äußerst effektive, beispielhafte Arbeit danken!

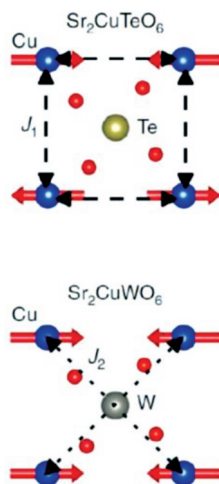


Abb. 10: Antiferromagnetische Kopplung zwischen Cu Spins in den CuO Ebenen von  $\text{Sr}_2\text{CuTeO}_6$  und  $\text{Sr}_2\text{CuWO}_6$  [9].

nächsten (diagonal in Abb. 10). Die Spinstruktur der W Verbindung dagegen ist *kolumnar* (Abb. 10, unten), die Kopplung  $J_2$  ist stärker als  $J_1$ , was dazu führt, dass sich Reihen parallel ausgerichteter Spins entgegengesetzt zu einer benachbarten Reihe paralleler Spins ausbilden.

Die unterschiedlichen magnetischen Kopplungen in den beiden Verbindungen werden dadurch verursacht, dass die Zustände der  $\text{Te}^{6+}$  Ionen ( $4d^{10}$ ) nicht mit Sauerstoff hybridisieren (dadurch wird  $J_2$  in der Te Verbindung unterdrückt), die von  $\text{W}^{6+}$  ( $4d^0$ ) hybridisieren mit Sauerstoff und erlauben einen so genannten Superaustausch zwischen übernächsten Cu Nachbarn. Nach diesen Vorinformationen lag es nahe, das gemischte System  $\text{Sr}_2\text{CuTe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  zu untersuchen, da zu erwarten war, dass dort die Kopplungen  $J_1$  und  $J_2$  von vergleichbarer Stärke sein sollten, eine Konkurrenz, die Frustration erzeugen sollte. In der Tat deuteten Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetisierung darauf hin, dass die magnetische Ordnung stark unterdrückt wird und dass Spinanregungen bis zu sehr tiefen Temperaturen bestehen bleiben.

Eine äußerst sensitive Methode, selbst sehr kleine von magnetischen Momenten erzeugte Felder und deren Fluktuationen zu studieren, ist Myonenspin-Rotation und -Relaxation ( $\mu\text{SR}$ ). Dies ist eine Sondenmethode, bei der in einem Teilchenbeschleuniger erzeugte spinpolarisierte Myonen (d.h. mit definierter Ausrichtung ihrer Spins) in die zu untersuchenden Materialien implantiert werden. Beim Zerfall der Myonen (Lebensdauer  $2,2 \mu\text{s}$ ) werden Positronen emittiert. Die Richtung dieser emittierten Teilchen in Bezug auf die ursprüngliche Polarisationsrichtung der My-

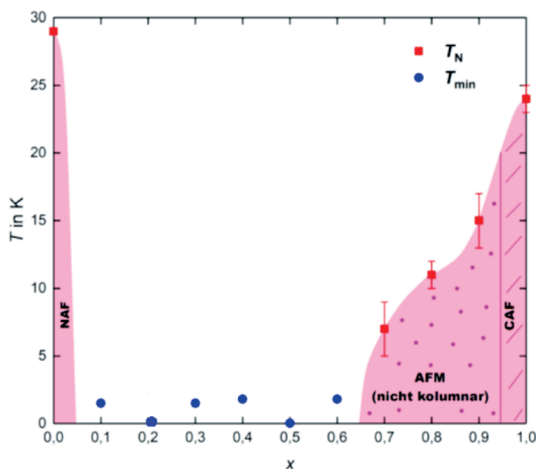


Abb. 11.: Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{Sr}_2\text{CuTe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ .  $T_{\min}$  gibt die tiefsten Temperaturen an, bei denen keine magnetische Ordnung gefunden werden konnte. CAF: Kolumnarer Antiferromagnet. NAF: Néel Antiferromagnet.

onenspins wird bestimmt durch das am Implantationsort des Myons herrschende Magnetfeld, das von den benachbarten Magnetmomenten des zu untersuchenden Materials erzeugt wird. Eine kurze Beschreibung der Methode wurde in [12] gegeben. Mehr Details finden sich z.B. auf [13].

Erste  $\mu\text{SR}$  Experimente an  $\text{Sr}_2\text{CuTe}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$  wurden von unserer Arbeitsgruppe 2016 an der  $\mu\text{S}$ -Facility des Protonenbeschleunigers am Paul Scherrer Institut (PSI), Villigen (Schweiz) durchgeführt. Bis herab auf 1,5 K wurde keine magnetische Ordnung beobachtet. Schließlich zeigten 2017 Experimente an der Tieftemperaturinstallation LTF des PSI, dass selbst bei 19 mK die Cu Spins immer noch sehr rasch fluktuieren.  $\text{Sr}_2\text{CuTe}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$  ist damit die erste experimentell nachgewiesene Spinflüssigkeit mit einem quadratischen Gitter von Cu Spins, wie sie von Anderson vorhergesagt wurde. In weiteren Experimenten an  $\text{Sr}_2\text{CuTe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  mit variiertem Zusammensetzung  $x$  konnte gezeigt werden, dass die kolumnare Ordnung der W Verbindung durch Te Beimischung allmählich unterdrückt wird, die Ordnungstemperaturen sinken (siehe Phasendiagramm in Abb. 11). Ab einem Mischungsverhältnis  $x$  von 0,6 bis zu 0,1 ist geordneter Magnetismus unterdrückt, die Spins fluktuieren selbst bei tiefsten Temperaturen mit Frequenzen oberhalb von 100 MHz [14]. Hauptursache sind Quanteneffekte, die im Detail noch genauer zu untersuchen sind.

Diese Ergebnisse sind ein wichtiger Schritt, um die Mechanismen von Supraleitung und andere Eigenschaften von Quantenmaterialien besser zu verstehen. Frustration kann also zu Neuem führen!

## Referenzen

- [1] TOULOUSE, G. (1977): Theory of the frustration effect in spin glasses. – *Commun. Phys.* **2**: 115.
- [2] VANNIMENUS, J. & G. TOULOUSE (1977): Theory of the frustration effect II. Ising-spins on a square lattice. – *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** L537.
- [3] MOESSNER, R. & A.P. RAMIREZ (2006): Geometrical frustration. – *Physics Today* **59**: 24.
- [4] TAKASHI, I. & Y.S. LEE (2016): Do quantum spin liquids exist? – *Physics Today* **69**: 30.
- [5] ANDERSON, P.W. (1973): Resonating valence bonds: A new kind of insulator? – *Mater. Res. Bull.* **8**: 153.
- [6] BEDNORZ, J.G. & K.A. MÜLLER: Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. – *Z. Physik* **B64**: 189.
- [7] ANDERSON, P.W. (1987): The Resonating Valence Bond State in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and Superconductivity. – *Science* **235**: 1196.
- [8] YI ZHOU, KAZUSHI KANODA & TAI-KAI NG (2017): Quantum spin liquid states. – *Rev. Mod. Phys.* **89**: 025003.
- [9] MUSTONEN, O., S. VASALA, E. SADROLLAHI, K.P. SCHMIDT, C. BAINES, H.C. WALKER, I. TERASAKI, F.J. LITTERST, E. BAGGIO-SAITOVITCH & M. KARPPINEN (2018): Spin-liquid-like state in a spin-1/2 square-lattice antiferromagnet perovskite induced by  $d^{10}$ – $d^0$  cation mixing. – *Nature Communications* **9**: 1085, *Nature Communications*, Editor’s Highlights, April 8 (2018).
- [10] VASALA, S., M. AVDEEV, S. DANILKIN, O. CHMAISSEM & M. KARPPINEN (2014): Magnetic structure of  $\text{Sr}_2\text{CuWO}_6$ . – *J. Phys.: Condens. Matter* **26**: 496001.
- [11] KOGA, T., N. KURITA, M. AVDEEV, S. DANILKIN, T.J. SATO & H. TANAKA (2016): Magnetic structure of the  $S = 1/2$  quasi-two-dimensional square-lattice Heisenberg antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{CuTeO}_6$ . – *Phys. Rev. B* **93**: 054426.
- [12] LITTERST, F.J. (2003): Paritätsverletzung und neue Materialien. *Jahrbuch der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft* 2002, p 69 ff., J. Cramer, Braunschweig.
- [13] <https://muonsources.org>
- [14] MUSTONEN, O., S. VASALA, K.P. SCHMIDT, E. SADROLLAHI, H.C. WALKER, I. TERASAKI, F.J. LITTERST, E. BAGGIO-SAITOVITCH & M. KARPPINEN (2018): Tuning the  $S = 1/2$  square-lattice antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{Te}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_6$  from Néel order to quantum disorder to columnar order. – *Phys. Rev. B* **98**: 064411.